

(54) EXPANDED RESIN MOLDING

(11) 58-93731 (A) (43) 3.6.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-191788 (22) 1.12.1981
 (71) TORAY K.K. (72) HIROKAZU KOBAYASHI(2)
 (51) Int. Cl. C08J9/04

PURPOSE: An expanded resin molding having mechanical properties excellent in isotropy, prepared by expansion-molding an aromatic polycondensate showing optical anisotropy in a molten state.

CONSTITUTION: An expanded resin molding, cell content of 5~75vol%, prepared by expansion-molding an aromatic polycondensate showing optical anisotropy in a molten state, e.g., p-hydroxybenzoic acid type fully aromatic polyester consisting of p-hydroxybenzoic acid and 6-hydroxy-2-naphthoic acid. Imparting of a cell structure to a crystalline polymer molding allows the polymer molecular chains to take a structure in which the chains are highly oriented along the surfaces of cells and makes it possible to obtain mechanical properties excellent in isotropy because of the effect of three-dimensional orientation.

(54) DOPE FOR PRODUCING POROUS MOLDING

(11) 58-93733 (A) (43) 3.6.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-190916 (22) 30.11.1981
 (71) ASAHI KASEI KOGYO K.K. (72) KUNIHIKO OKAJIMA(1)
 (51) Int. Cl. C08J9/28//C08J9/26

PURPOSE: To provide a dope for producing porous moldings of hydrophobic high-molecular compds. by using the same solvent compsn. as the coagulating solvent, consisting of a hydrophobic high-molecular compd., a water-soluble high-molecular compd. and a halogenated acetic acid and optionally water.

CONSTITUTION: The titled dope consists of a hydrophobic high-molecular compd. (such as a cellulose ether or a cellulose ester having hydrophobic side chains with a degree of substitution of 1 or above), a water-soluble high-molecular compd. (such as a cellulose derivative having ionic substituents with a degree of substitution of 0.35 or above), a cellulose derivative having hydrophobic side chains with a degree of substitution of 0.4~0.95, or PVA with, and a halogenated acetic acid such as monochloroacetic acid or a mixture of said acid with water in a proportion of 2~150pts.wt. water-soluble high-molecular compd. per 100pts.wt. hydrophobic high-molecular compd. Various hydrophobic high-molecular compds. and water-soluble high-molecular compds. can be dissolved by using solvents in combination of the same solvents or the same non-solvents. Thus, the porous moldings of the hydrophobic high-molecular compds. can be economically produced.

(54) PRODUCTION OF POROUS MEMBRANE OF HYDROPHILIC POLYVINYLIDENE FLUORIDE RESIN

(11) 58-93734 (A) (43) 3.6.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-190688 (22) 30.11.1981
 (71) ASAHI KASEI KOGYO K.K. (72) TAKAHARU AKETO(1)
 (51) Int. Cl. C08J9/36//B01D13/04,C08J9/26

PURPOSE: To produce a porous membrane having excellent water permeability and resistance to chemicals and heat and suitable for use in the filtration of water-based liquids, by treating a porous membrane of polyvinylidene fluoride resin with an aq. soln. of an alkali.

CONSTITUTION: A porous membrane (e.g. one having an average particle size of 0.01~5 μ , a porosity of 30~95% and a section thickness of 0.005~25mm) of polyvinylidene fluoride resin or said resin and a hydrophilic inorg. fine powder such as fine silicic acid powder, is treated with an aq. soln. of an alkali. If desired, the hydrophilic inorg. fine powder is removed to produce the titled porous membrane. This membrane undergoes no change in water permeability with time, has excellent resistance to heat and chemicals and is suitable for use in the filtration of water and water-based liquids.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-93734

⑬ Int. Cl.³

C 08 J 9/36

// B 01 D 13/04

C 08 J 9/26

識別記号

C E W

101

厅内整理番号

7438-4F

7430-4D

7438-4F

⑭ 公開 昭和58年(1983)6月3日

発明の数 5

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 親水性ポリフッ化ビニリデン樹脂多孔膜の製造方法

⑯ 特 願 昭56-190688

⑰ 出 願 昭56(1981)11月30日

⑱ 発明者 明渡隆治

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

⑲ 発明者 松田一雄

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

⑳ 出願人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6

号

明細書

1. 発明の名称

親水性ポリフッ化ビニリデン樹脂多孔膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリフッ化ビニリデン(以下、PVDFと略す)樹脂またはPVDF樹脂と親水性無機酸粉体からなる多孔膜をアルカリ水溶液処理することを特徴とする親水性PVDF樹脂多孔膜の製造方法。
2. PVDF樹脂またはPVDF樹脂と親水性無機酸粉体からなる多孔膜を、有機溶剤を含んだアルカリ水溶液処理することを特徴とする親水性PVDF樹脂多孔膜の製造方法。
3. PVDF樹脂からなる多孔膜を鹼液処理した後、直ちにアルカリ水溶液または有機溶剤を含んだアルカリ水溶液処理することを特徴とする親水性PVDF樹脂多孔膜の製造方法。
4. PVDF樹脂と親水性無機酸粉体からなる多孔膜をアルカリ水溶液処理し、次いで残存する

酸粉体を抽出剤で抽出することを特徴とする親水性PVDF樹脂多孔膜の製造方法

5. PVDF樹脂と親水性無機酸粉体からなる多孔膜を有機溶剤を含んだアルカリ水溶液で処理し、次いで残存する無機酸粉体を抽出剤で抽出することを特徴とする親水性PVDF樹脂多孔膜の製造方法。

3. 説明の詳細な説明

本発明は水及び水系液体の滲過に適した多孔膜の製造方法に関するものであり、更に詳しくはPVDF樹脂からなる多孔膜をアルカリ水溶液処理またはPVDF樹脂と親水性無機酸粉体とからなる多孔膜をアルカリ水溶液処理すると同時にもししくはその他の無機酸粉体を抽出することよりなる透水性、耐薬品性、耐熱性に優れた多孔膜の製造方法に関するものである。

近年、高分子化合物を材料とした多孔膜に関する技術はめざましい進歩をとげており特に孔が通過孔の形態を有している多孔膜は各種フィルター装置としてその利用が拡大している。この中でも

特に親水性を有する多孔膜は、電子工業用絶水の製造、医薬品製造時の原水の除菌等水及び水系液体の精製フィルターとして優れた機能を有している。

従来、親水性高分子化合物を材料とした多孔膜としては、セルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアミド等が知られている。これらの親水性高分子化合物を材料とした多孔膜は水及び水系液体との親和性があるため水及び水系液体の透過に適してはいるが、逆に水との親和性があることにより水及び水系液体中で膨潤が起こり柔軟くなる。このため水及び水系液体の透过時に多孔膜の形態が物理的に変化する（材質が圧力で変形することにより細孔がつぶれる）圧密化現象を生じ、絶対的に透水性能が減少するといった欠点があり、この傾向は高濃度高圧透过ほど著しくなるという問題を有している。さらに耐薬品性にも劣るという問題もある。

前述のこれら親水性高分子化合物を材料とした多孔膜の問題を解決するために、親水性高分子化

合物を材料とした多孔膜を用いた多孔膜の端面表面及び膜の外表面のみを親水化することにより上記問題が解決出来るものと考えて斟酌されている。その1つの方法として、親水性高分子化合物からなる多孔膜に界面活性剤を膜に塗布しておく方法があるが、この場合経時と共に界面活性剤が次第に揮散し膜の性能が問題となり、またひとたび膜を乾燥せるともはや親水性を示さなくなり根本的な解決法とは言えない。

さらに、親水性高分子化合物からなる多孔膜に親水性を与えるため、膜表面に親水性モノマーをグラフト重合させる種々の方法が提案されている（例えば特公昭56-44098号）が、反応が複雑であり、主鎖の切断、架橋、グラフト効率等の相互の絡み合いの調整が困難であり、多孔性空間内部にまで均一にグラフト重合が進行し難く、また孔径が小さくなるほど親水性が不均一となつてくるという欠点があり、さらに一般に耐薬品性にも問題がある。

すなわち、既存技術では透水性、耐熱性、耐薬

品性を兼ね備え、かつ製造プロセスが簡易な親水性多孔膜は得られなかつた。

そこで、本発明者らは既存技術の結果、耐熱性に優れるPVDF樹脂多孔膜を該樹脂に特有の簡易な方法により表面親水化することにより上記既存技術の欠点をすべて解決し本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、①IC PVDF樹脂またはPVDF樹脂と親水性無機微粉体からなる多孔膜をアルカリ水溶液処理することを特徴とする親水性PVDF樹脂多孔膜の製造方法に関するものであり、②IC PVDF樹脂またはPVDF樹脂と親水性無機微粉体からなる多孔膜を有機溶剤を含んだアルカリ水溶液処理することを特徴とする親水性PVDF樹脂多孔膜に関するものであり、③IC PVDF樹脂からなる多孔膜を有機溶剤を含んだアルカリ水溶液処理することを特徴とする親水性PVDF樹脂多孔膜の製造方法に関するものであり、さらIC④および⑤はPVDF樹脂と親

水性無機微粉体からなる多孔膜を上記①、②に従つて処理し、次いで残存する微粉体を抽出剤で抽出することを特徴とする親水性PVDF樹脂多孔膜の製造方法に関するものである。

本発明におけるPVDF樹脂としては、PVDFホモポリマー及び四フッ化エチレン(TFE)四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン(FEP)三フッ化塩化エチレン(CTFE)エチレン-四フッ化エチレン(ETFE)等との二種以上の共重合体であつてもよい。

本発明における親水性無機微粉体は、一種または二種以上で用いることができる。二種以上混台して用いる場合は、少なくとも一種が親水性であればよい。無機微粉体の例としては、微粉珪藻、珪藻カルシウム、珪藻アルミニウム、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリンクレー、酸化マグネシウム、珪藻土、黄鐵、砂糖等が挙げられる。中でも親水性無機微粉体として、微粉珪藻を用いるのが好ましい。

親水性無機微粉体を用いることにより、多孔膜を

保護処理することなしにアルカリ水溶液に漏らすことができ、処理がより簡便となる。

本発明に用いる多孔膜は、平均孔径 0.01~5 μ 好ましくは 0.08~1 μ、気孔率 3.0~9.5 % 好ましくは 5.0~9.0 %、肉厚 0.005~2.6 mm、好ましくは 0.025~2.5 mm であれば延伸されていても取扱いは未延伸でもよい。多孔膜の形状としては、平膜はもとよりチューブ状膜、中空糸状等いずれの形状であつてもよい。

このような多孔膜の製造方法としては公知の方法が適用でき、例えば特開昭55-99934号に示されるようなミクロ相分離法がある。その他放射線照射法（特開昭54-11971号）、溶離法、延伸法（例えば特開昭49-22472号）、焼結法が適用できる。

本発明に用いられるアルカリ水溶液は、多孔膜に親水性を賦与するためのものである。本発明に用いられるアルカリ水溶液としては、あらゆるアルカリ-ヒドロキシドの水溶液が好ましい。すなわちセシウム、ルビジウム、リチウム、

ナトリウム、及びカリウム-ヒドロキシドの水溶液が用いられる。中でもナトリウム及びカリウム-ヒドロキシドの水溶液を用いることが好ましい。市販のアルカリ-ヒドロキシドは大抵値かな量のアルカリカルボナートを含有している。しかしここで言うアルカリ-ヒドロキシドの概念は、かかる市販の苛性アルカリをも含むものである。

次に本発明の表面親水性 PVDF樹脂多孔膜のアルカリ水溶液処理方法について詳しく説明する。

PVDF樹脂またはPVDF樹脂と親水性無機粉体からなる多孔膜を、30℃以上該樹脂の融点より5℃以上低い温度で、所望の処理濃度次第で8.0重量パーセント以下の濃度のアルカリ水溶液に浸漬し、数秒ないし数十時間処理するのが好ましい。30℃未満の処理温度では、溶解度の關係からアルカリ水溶液の濃度の上限が決まり、この上限の濃度水溶液ですら処理に長時間を必要とし実用的でない。またPVDF樹脂の融点より5℃以上低い温度を越えると、PVDF樹脂の一端

が融解し多孔膜の孔形状が変化し、場合によつては連通孔を保持し得なくなり好ましくない。従つてアルカリ水溶液処理濃度は30℃以上該樹脂の融点より5℃以上低いことが必要である。また、アルカリ水溶液の濃度が8.0重量%を超えると、膜の強度低下が著しく実用的でない。従つてアルカリ水溶液濃度は8.0%以下が好ましい。

この場合、PVDF樹脂からなる多孔膜はアルカリ水溶液に漏れないでアルカリ水溶液浸漬直前に保護処理を施すとアルカリ水溶液による処理時間が短縮され有用である。

ここでいう保護処理とは多孔膜をアルカリ水溶液に浸漬した膜ただちにアルカリ水溶液と置換し得る液体内により多孔膜の細孔表面及び外表面を漏らすことを意味する。この様な液として例えばメチルアルコール、ニチルアルコール等のアルコールが用いられる。

本発明において、アルカリ水溶液に、PVDF樹脂を溶解または膨潤せしめ且つ水溶性の有機溶剤を1.0重量パーセント以下、好ましくは5重量

パーセント以下含有させることができる。

アルカリ水溶液に有機溶剤を含有させることにより、アルカリ水溶液処理と同程度の親水性を与える場合、処理時間が短縮され有用である。

PVDF樹脂を溶解または膨潤せしめる有機溶剤を含有するアルカリ水溶液を用いる場合、該有機溶剤が1.0重量パーセントを超えると、処理された多孔膜の劣化が生じ膜の機械的強度の低下が顕著であり実用に供せうる多孔膜が得られない。実用上、有機溶剤の含有量としては1.0重量%以下、好ましくは5重量%以下である。かかる有機溶剤としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、アセトン等が用いられる。

また、PVDF樹脂と親水性無機粉体からなる多孔膜のアルカリ水溶液（もしくは有機溶剤を含んだアルカリ水溶液）処理では、処理中に親水性無機粉体が抽出されてもよく、古いはアルカリ水溶液処理後残存する粉体を抽出剤により抽出除去することも可能である。

粉体を除去することを包含する親水性 PVDF 表面多孔膜の製造方法である。

このような方法により透水性の経時変化のない耐熱性、耐薬品性に優れた多孔膜を製造することができ、従つて水及び水系液体の过滤に有用である。

本発明において、多孔膜の気孔率を高めるために及び孔径をコントロールするために、PVDF 表面または PVDF 表面と親水性無機微粉体からなる多孔膜をアルカリ水溶液（もしくは有機溶剤を含んだアルカリ水溶液）処理した後、1 軸または 2 軸に延伸してもよく、逆に 1 軸、2 軸に延伸してから処理してもよい。

また、得られた親水性 PVDF 表面多孔膜を分離処理（多孔膜の細孔内部に適当な液体を含浸させることにより、通常の分離処理が可能である）することによりエレクトロント化された多孔膜を得ることが出来る。

次に本発明の効果を明らかにするために実験例を示すが、本発明は、これらの実験例によつて限定されるものではない。

本発明における無機微粉体の抽出剤は、かかる無機微粉体を溶解し且つ PVDF 樹脂に不活性であり、PVDF 樹脂を溶解しないあらゆる溶剤を用いることができる。

このような無機微粉体の抽出剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、珪藻カルシウム、珪藻マグネシウム等には硫酸、硫酸等が、微粉珪藻には硫酸が、亜硫酸マグネシウム、食塩、砂糖には水が用いられる。抽出が終了した多孔膜中に無機微粉体は残存しない。

アルカリ水溶液（もしくは有機溶剤を含んだアルカリ水溶液）処理及び複合により親水性無機微粉体の除去が終了した多孔膜は、水洗して乾燥することにより親水性 PVDF 表面多孔膜が得られる。

以上の通り、本発明は PVDF 表面または PVDF 樹脂と親水性無機微粉体からなる多孔膜をアルカリ水溶液もしくは有機溶剤を含んだアルカリ水溶液処理し、場合により、次いで親水性無機微

実験例 1 ~ 10

ポリフク化ビニリデン樹脂（東洋化学（株）製 KF ポリマー #1000）1.5 重量部、溶媒としてジメチルアセトアミド 6.5 重量部、界面活性剤としてボリニナレンクリコール（平均分子量 200 (PEG 200)）2.0 重量部からなる溶液を作り、この溶液 100 g に対しポリオキシエチレンモノオレート（花王アトラス（株）、商品名トウイーン 80）を 1 g 加え、均一な溶液とした。本溶液を 60 °C に保溫しガラス板上にキャストし、直ちに 70 °C の水中に 2 分間浸漬した後、20 °C 水中で水洗、乾燥し膜厚 0.2 mm、空孔率 79%，平均孔径 0.2 μ の多孔膜を得た。

次にこの多孔膜を種々の条件で苛性ソーダ及び苛性カリ水溶液処理し、水洗、乾燥後この膜の透水圧、透水開始時の透水量及び 1000 時間後の透水保持率（透水開始時の透水量に対する割合 %）を測定した。結果を表-1 に示す。

比較例 1

孔径 0.2 μ のセルロース多孔膜（ミリポア（株）

製）を用い透水量の経時変化を測定したところ、1000 時間後の透水保持率は 70 ~ 80% であった。

表-1 に掲げた実験例 1 ~ 10 及び比較例 1 を比べ、アルカリ水溶液処理により透水保持率の優れた親水性 PVDF 表面多孔膜が得られることが判つた。

比較例 2

実験例 1 ~ 10 のアルカリ水溶液処理前の PVDF 表面多孔膜を Co-60γ-線を空气中で 1.0 Mrad 開放直ちに 70 °C のアクリル酸中に浸漬し、10 時間グラフト重合を行ない、グラフト PVDF 表面多孔膜を得た。この膜の透水圧は 4 ~ 4.5 kg/cm²、透水量は 2900 g/m²·hr·mm であった。この膜及び実験例 1 ~ 10 で得た多孔膜を 3.5% 塩酸水溶液に、25 °C で 5 時間浸漬後、透水量を測定したところ各々塩酸水溶液浸漬前に 70% 及び 9.5 ~ 100% であった。

このことよりアルカリ水溶液処理により、耐薬品性に優れた親水性 PVDF 表面多孔膜を得ること

処理することにより処理時間が短縮されることが判つた。

が判つた。

実験例 1 1 ~ 1 5

アルカリ水溶液として、PVDF樹脂を溶解または膨脹し且つ水溶性の有機溶剤を含有したアルカリ水溶液を用いた以外は実験例1~10と同様である。得られた多孔膜の透水圧、透水量及び透水保持率を測定した。結果を表-1に示す。実験例1~10と比較して有機溶剤を併用することにより有機溶剤を用いない場合と、同じ処理条件でも透水性の程度が大きくなる。また同程度の透水性を得るにも有機溶剤を含んだアルカリ水溶液を用いることにより、処理時間が短縮されることが判つた。有機溶剤を併用した場合も透水保持性の優れた透水性PVDF樹脂多孔膜が得られることが判つた。

実験例 1 6 , 1 7

アルカリ水溶液処理直前にエタノール復原液調製した以外は実験例1~10と同じである。得られた多孔膜の透水圧、透水量及び透水保持率の測定結果を表-1に示す。実験例3, 7と比べ、液

表-1

	処理方法	透水圧 (kg/cm ²)	透水量 (L/m ² hr-atm)	100mm柱 の透水保持率(%)
実験例1	NaOH 20wt% 30°C × 60分	5.5~6	2900	95~100
2	" 50°C × 5分	3.5~4.5	2900	"
3	NaOH 40wt% 30°C × 30分	1.5~2.5	3000	"
4	" 70°C × 2分	1.6~2.5	3000	"
5	" 70°C × 30分	0.1以下	3400	"
6	" 90°C × 2分	0.1以下	3500	"
7	NaOH 60wt% 70°C × 2分	"	"	"
8	" 90°C × 1分	"	"	"
9	KOH 40wt% 70°C × 2分	0.1以下	"	"
10	" 90°C × 1分	"	"	"
実験例11	NaOH 40wt% + アセトン 1%			
	30°C × 20分	1.5~2.5	3000	"
12	" + アセトン 5%			
	30°C × 30分	0.1以下	3500	"
13	" + アセトン 10%			
	30°C × 30分	0.1以下	"	"
14	NaOH 40wt% + DMA c 1%			
	70°C × 2分	0.2	3600	"
15	" + DMA c 5%			
	30°C × 30分	0.1以下	"	"
実験例16	NaOH 40wt% 30°C × 20分	1.5~2.5	3000	"
17	NaOH 60wt% 70°C × 1分	0.1以下	3500	"

実験例 1 8 ~ 2 3

微粉珪藻〔アエロジル200(商品名)〕54重量部、ジオクチルフタレート(DOP)107重量部をミキサーで充分混合したあと、さらにPVDF(KF #1000)100重量部加え、再度混合し均一な組成物とした。

当該混合物を溶融成形し平膜状のものを得た。成形された膜は、1,1,1-トリクロルエタン(クロロセンVG(商品名))中に5分間浸漬し、DOPを抽出したあと乾燥し、PVDFと微粉珪藻からなる多孔膜を得た。

次いで当該多孔膜を種々の条件で苛性ソーダ及び苛性カリ水溶液処理した。この段階で該多孔膜中の微粉珪藻は大部分抽出されている。水洗、乾燥後、得られた多孔膜は、気孔率70%、平均孔径0.2μであつた。この膜の透水圧、透水量及び透水保持率を測定した。結果を表-2に示す。透水圧が低く透水保持率の優れた透水性PVDF樹脂多孔膜を得ることが判つた。

実験例 2 4 ~ 2 8

アルカリ水溶液として、PVDF樹脂を溶解または膨脹し且つ水溶性の有機溶剤を含有したアルカリ水溶液を用いた以外は実験例18~23と同様である。

得られた多孔膜の透水圧、透水量及び透水保持率の測定結果を表-2に示した。有機溶剤を併用することによりアルカリ水溶液処理時間が短縮されることが判つた。

(以下余白)

表 - 2

	処理方法	透水圧 (kg/cm ²)	透水量 (l/m ² · hr·cm)	1000時間 後の透水保 持率(%)
実施例 18	NaOH 40wt% 30℃×30分	2.0~3.0	2800	95~100
19	70℃×10分	0.3	3250	〃
20	90℃×2分	0.1 以下	3300	〃
21	70℃×2分	〃	〃	〃
22	90℃×1分	〃	〃	〃
23	90℃×1分	〃	〃	〃
実施例 24	NaOH 40wt%+アセトン 1%			
	30℃×25分	2.0~3.0	2800	〃
25	+アセトン 5%			
	30℃×26分	2.0~3.0	2800	〃
26	+アセトン 10%			
	30℃×10分	2.0~2.5	2800	〃
27	NaOH 40wt%+DMAc 1%			
	70℃×30分	0.1 以下	3300	〃
28	+DMAc 5%			
	70℃×20分	0.1 以下	3300	〃

と全く同じであつた。

実施例 30

実施例 24～28 でアルカリ水溶液処理の終了した多孔質から酸粉珪藻を細孔内部から完全に抽出するために 25℃ のフッ酸 50% 水溶液に 60 分間浸漬後、水洗、乾燥した。得られた多孔質の透水圧、透水量及び透水保持率は実施例 24～28 と全く同じであつた。

特許出願人 鮎化成工業株式会社

実施例 29

実施例 18～23 でアルカリ水溶液処理の終了した多孔質から酸粉珪藻を細孔内部から完全に抽出するために 25℃ のフッ酸 50% 水溶液に 60 分間浸漬後、水洗、乾燥した。得られた多孔質の透水圧、透水量及び透水保持率は実施例 18～23